

Production of cold bituminous mixes and road surfacing material from bituminous emulsions, comprises subjecting mix to mechanical agitation to produce a foaming solution for two type of mixes

No. Publication (Sec.) : FR2810663
Date de publication : 2001-12-28
Inventeur : BARRETO GILLES; GRAMPRE LIONEL
Déposant : CECA SA (FR)
Numéro original : ☐ FR2810663
No. d'enregistrement : FR20000008223 20000627
No. de priorité : FR20000008223 20000627
Classification IPC : C04B38/10; C04B26/26; C08L95/00; E01C7/24; C04B111/60
Classification EC : E01C19/10G2, C08J3/03, C08L95/00B
Brevets correspondants : AU7065101, ☐ WO0200795

Abrégé

Cold mixes of bound, open, semi-solid, solid, stockable and grave-emulsion type, are produced from granulates and bituminous emulsions by subjecting mix, after destabilization of emulsion and appearance of demulsified water, to mechanical agitation to produce foaming of such water at the latest after 1 minute for mixes of type (1) and 3 minutes for mixes of type (2). An Independent claim is also included for bituminous emulsion comprising at least one bituminous binder, water, at least one cationic, anionic or non-ionic emulsifying surfactant and preferably at least one additive A and at least one additive B.

Données extraites de la base de données esp@cenet - I2

BEST AVAILABLE COPY

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 810 663

②① N° d'enregistrement national : **00 08223**

⑤① Int Cl⁷ : C 04 B 38/10, C 04 B 26/26, C 08 L 95/00, E 01 C 7/24
// C 04 B 111:60

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 27.06.00.

③⑦ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : *CECA SA Société anonyme* — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 28.12.01 Bulletin 01/52.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦② Inventeur(s) : *BARRETO GILLES et GRAMPRE LIO-
NEL.*

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : *ATOFINA.*

⑤④ **PROCEDE DE PREPARATION D'ENROBES A FROID ET DE TAPIS ROUTIERS A PARTIR D'EMULSIONS
BITUMINEUSES, EMULSIONS BITUMINEUSES, ENROBES A FROID ET TAPIS ROUTIERS.**

⑤⑦ La présente invention a pour objet un procédé de pré-
paration d'enrobés à froid et de tapis routiers permettant
d'améliorer le compactage de l'enrobé et le drainage de
l'eau de rupture, ce procédé est particulièrement adapté
dans le cas de rénovation ou de réfection de chaussées
existantes qui doivent être réouvertes au trafic très vite.

L'invention concerne également des émulsions bitumi-
neuses, qui, mises en oeuvre selon le procédé de l'inven-
tion, permettent d'obtenir des enrobés dont le compactage
et le drainage de l'eau de rupture sont particulièrement effi-
caces.

FR 2 810 663 - A1



la phase aqueuse. Si le premier phénomène est assez bien maîtrisé par l'homme de l'art qui peut contrôler la formule de l'émulsion, la nature et la quantité d'additif de rupture, le contrôle du second phénomène n'est encore que partiellement résolu dans le meilleur des cas grâce au compactage, ce qui peut parfois conduire à des
5 cohésions insuffisantes au jeune âge.

Le 2nd type de matériaux bitumineux comprend les enrobés à froid ouverts, semi-denses, denses, les enrobés à froid stockables ainsi que les grave-émulsions ; le choix optimisé de l'émulsion bitumineuse (nature et quantité de l'émulsifiant, concentration en bitume, pH) selon l'art antérieur permet de résoudre dans la
10 majorité des cas, partiellement ou totalement, les problèmes d'enrobage, de transport et de mise en place de l'enrobé sous sa forme foisonnée. Deux étapes supplémentaires sont nécessaires à l'obtention d'une chaussée : d'abord la mise en place de l'enrobé sous forme de tapis puis le compactage dont le rôle est d'assurer la montée en cohésion, c'est-à-dire une bonne adhésivité entre bitume et granulats,
15 nécessaire pour permettre au tapis de supporter le trafic routier.

Dans le cas où l'enrobé est répandu au moyen d'une niveleuse, la mise en forme de l'enrobé sous forme foisonnée se fait uniquement lors du déchargement de la niveleuse. L'étape de mise en forme de tapis a lieu dans le cas de la niveleuse par passage de l'enrobé sous la lame dont la hauteur est ajustée par l'opérateur.

20 Dans le cas où l'enrobé est répandu au moyen d'un finisseur, la mise en place sous forme foisonnée est effectuée par déchargement dans la trémie de réception du finisseur et convoyage de l'enrobé à travers un tunnel jusqu'à une vis qui répartit l'enrobé sur la largeur souhaitée. La mise sous forme de tapis est effectuée par une table faisant un angle défini avec le support et délimitant ainsi un
25 espace avec le support.

On constate, que, même dans les cas où la mise en place de l'enrobé sous sa forme foisonnée s'est bien passée, la mise en forme de l'enrobé sous forme de tapis par la machine (qu'il s'agisse d'une niveleuse ou d'un finisseur) peut conduire à la ségrégation du mastic (constitué généralement des éléments minéraux passant à
30 travers un tamis à mailles carrées de 2 mm et mélangés avec le bitume) d'avec les granulats les plus gros, ségrégation qui est appréciée visuellement par l'opérateur. Cette ségrégation est non seulement néfaste à la cohésion globale du tapis car

certaines zones se retrouvent appauvries en mastic mais est aussi néfaste à l'uni de surface étant donné la capacité de compactage des zones riches en mastic supérieure à celle des zones pauvres en mastic. D'autre part, les enrobés à froid étant très frottants, le passage dans un espace confiné, notamment dans un
5 finisseur, est difficile ce qui oblige à réduire la vitesse d'avancée du finisseur ou à augmenter l'angle d'attaque avec, dans ce dernier cas, une incidence négative sur l'uni. Dans le cas d'une niveleuse et d'un finisseur, un frottement interne à l'enrobé (i-e un frottement entre les constituants dudit enrobé) trop important peut empêcher sa mise en place sous forme de tapis de faible épaisseur et contraindre à déposer
10 une épaisseur d'enrobé plus élevée que celle initialement prévue. Il est donc avantageux de pouvoir limiter le frottement au sein de l'enrobé lors de la mise en forme de tapis, tout en limitant la ségrégation.

La cohésion est obtenue par le serrage de l'enrobé accompagné de l'expulsion d'une phase aqueuse et d'air. Comme indiqué précédemment, les
15 matériaux enrobés à froid présentent un fort pouvoir frottant, ce qui gêne le serrage : les compacités obtenues à froid sont très souvent inférieures aux compacités obtenues à partir des mêmes matériaux enrobés à chaud avec le même liant. Or il est bien connu de l'homme de l'art que la valeur de la compacité et l'importance du départ d'eau au compactage permettent de juger de la cohésion du matériau serré à
20 froid. On constate aussi qu'actuellement le succès dans la réalisation de chaussées soumises à des trafics intenses (T1 ou plus) dépend non seulement des conditions techniques dans lesquelles se déroulent l'épandage, le compactage ou serrage de l'enrobé mais aussi des conditions météorologiques le jour de la réalisation du chantier voire même le jour suivant. Un soleil franc, une température élevée ou un
25 vent suffisant contribuent au séchage du tapis et à sa montée en cohésion. Dans tous ces cas d'application d'enrobés à froid considérés ici (coulés, stockables, ouverts, semi-denses, denses et graves-émulsions), (ré)ouvrir rapidement à la circulation qui est une contrainte imposée par les maîtres d'œuvre du chantier particulièrement dans le cas de réfection ou de rénovation de chaussées pose
30 d'autant plus de problèmes que le trafic routier auquel est soumis la chaussée est intense. Dans le cas d'une ouverture précoce de la chaussée au trafic, le film d'eau présent généralement entre les plus gros granulats et la couche de liant empêche la

réalisation d'un contact adhésif liant/granulats : un départ de granulats se produit, ce qui fragilise le tapis vis-à-vis des agressions et dégrade simultanément sa qualité de surface, c'est-à-dire son uni. Seul un séchage par évaporation permet de faire disparaître ce film aqueux, une fois la (ré)ouverture au trafic effectuée. Il est donc
5 avantageux de trouver une solution technique permettant d'éliminer le maximum d'eau de l'enrobé pendant la période de mise en place et/ou pendant la période de mise en forme de tapis routier de manière à améliorer l'efficacité du compactage du tapis dans un laps de temps le plus court possible.

10 Exposé de l'invention

La présente invention propose un procédé de fabrication d'enrobés à froid et de tapis routiers obtenus à partir d'émulsions bitumineuses et de granulats qui permet

pour tous les types d'enrobés (types 1 et 2) d'améliorer le compactage de
15 l'enrobé et le drainage de l'eau de rupture,

et pour les enrobés du type d'enrobé 2 uniquement, d'optimiser les effets sur la ségrégation gros granulats/mastic constaté avec les procédés de l'art antérieur et de diminuer le frottement interne.

Le procédé de la présente invention est particulièrement intéressant,
20 notamment dans le cas de rénovation ou réparation de chaussées existantes, dans la mesure où il permet d'obtenir des tapis routiers possédant un bon uni et qui peuvent être réouverts très rapidement au trafic routier sans qu'il soit nécessaire d'attendre plusieurs heures, voire plusieurs jours, l'évaporation de la phase aqueuse résiduaire non évacuée lors de la rupture de l'émulsion et du compactage. La stabilisation
25 rapide des tapis routiers ainsi obtenus présente un intérêt économique non négligeable.

Le procédé de fabrication d'enrobés à froid selon l'invention à partir d'émulsion bitumineuse et de granulats est caractérisé en ce qu'après déstabilisation de l'émulsion et apparition de l'eau de rupture, l'enrobé est soumis à une agitation
30 mécanique suffisante pour qu'on observe le moussage de l'eau de rupture

* au plus tard après 1 min d'agitation mécanique pour les enrobés à froid de type 1,

* au plus tard après 3 min d'agitation mécanique pour les enrobés à froid de type 2.

Pour obtenir le moussage de l'eau de rupture, il est donc nécessaire d'avoir accompli la déstabilisation de l'émulsion au préalable. On entend par déstabilisation de l'émulsion, une modification du comportement mécanique du système, une fois l'émulsion ajoutée au granulat humidifié, qui se traduit par une augmentation de couple lors d'une agitation mécanique à vitesse constante ; on appelle temps de déstabilisation la durée au bout de laquelle on constate cette augmentation du couple. Le moussage de l'eau de rupture entraîne un changement de comportement mécanique de l'enrobé qui devient beaucoup plus fluide et change d'aspect visuel (les bulles de la mousse, dont les tailles sont comprises environ entre un dixième de millimètre et le centimètre, apportent un changement de couleur). On peut parler de transition dans les propriétés de l'enrobé. Selon l'invention, il s'agit de faire mousser l'eau de rupture et non pas l'émulsion mélangée éventuellement avec l'eau d'ajout. Pour faire la distinction, on observe la couleur de la mousse : si celle-ci est de couleur claire, typiquement blanche ou grise, il s'agit d'un moussage de l'eau de rupture, si la mousse est de couleur foncée, typiquement marron, il s'agit d'un moussage d'émulsion.

Afin de favoriser le moussage de l'eau de rupture, on peut aussi formuler les émulsions bitumineuses mises en œuvre de manière à utiliser des quantités d'eau plus élevées que les quantités utilisées par l'homme de l'art : dans le cas des enrobés du type 1, on utilisera des quantités de l'ordre de 8 à 15 g d'eau d'ajout pour 100 g de granulats ; dans le cas des enrobés du type 2, on utilisera des quantités d'eau d'ajout de l'ordre de 5 à 10 g pour 100 g de granulats.

Lors de la fabrication d'enrobés de type 1 (ECF), on malaxe le mélange (émulsion + granulats + eau d'ajout) jusqu'à obtenir la déstabilisation de l'émulsion et on continue à malaxer l'enrobé jusqu'à voir apparaître des bulles constituées d'air et d'eau de rupture et dont la taille est comprise environ entre le dixième de millimètre et le centimètre et qui apparaissent dans l'enrobé lors de sa production dans le malaxeur du traîneau et sous la table du traîneau. Selon ce procédé, on ne constate pas de prise en masse dans le malaxeur du traîneau de la machine à ECF ni sous la

table du traîneau. Il est nécessaire, une fois l'enrobé déposé sous forme de tapis, de le compacter à l'aide de compacteurs à pneus ou à billes recouverte de caoutchouc. On constate de manière surprenante que la fluidité de l'enrobé n'empêche pas le compactage.

5

Pour la fabrication d'enrobés de type 2, on distingue les procédés d'enrobage en discontinu et les procédés d'enrobage en continu. Dans le cas de procédé en discontinu, on peut favoriser le moussage de l'eau de rupture en modifiant la vitesse de rotation des pales et le taux de remplissage du malaxeur.

10 Dans le cas de procédé en continu, on peut favoriser le moussage de l'eau de rupture en modifiant le temps de résidence de l'enrobé dans le malaxeur en jouant sur la vitesse de rotation des pales et sur leur inclinaison et/ou en optimisant le taux de remplissage du malaxeur en jouant par exemple sur les débits des granulats. Le moussage de l'eau de rupture peut avoir lieu lors du déchargement de l'enrobé.

15 A la fois pour les enrobés préparés en continu ou en discontinu, on cherche à favoriser au maximum le moussage en jouant sur le réglage des appareils de mise en forme de tapis : pour une niveleuse, on peut jouer sur l'angle de la lame et sur la vitesse d'avancement ; pour un finisseur, on peut jouer sur la vitesse de rotation de la vis, quitte à alimenter la table de manière discontinue de manière à respecter les

20 débits de consommation de l'enrobé. En mettant en œuvre le procédé selon l'invention, le passage de l'enrobé sous le finisseur ou sous la niveleuse est facilité et la ségrégation limitée par rapport aux procédés de l'art antérieur.

La présente invention a également pour objet des émulsions bitumineuses,

25 qui peuvent être utilisées pour la réalisation d'enrobés à froid de types 1 et 2 et d'enrobés et de tapis routiers préparés selon le procédé de l'invention détaillé plus haut ; les enrobés à froid selon l'invention présentent de manière surprenante un départ d'eau au compactage particulièrement important et permettent donc d'obtenir des tapis routiers dont la compacité est supérieure à celles de tapis routiers préparés

30 à partir d'autres émulsions de l'art antérieur, et ce, sans changer les conditions opératoires des étapes de fabrication desdites émulsions bitumineuses, du stockage des enrobés obtenus à partir de leur mélange avec des granulats et de leur transport

éventuels, ainsi que de leur déchargement.

Outre le ou les émulsifiants tensioactifs cationique(s), anionique(s) ou non-ionique(s) usuel(s), le liant bitumineux et l'eau, les émulsions selon l'invention comprennent, au moins un additif A et au moins un additif B. Ces additifs A et B
5 peuvent être mélangés avec le ou les émulsifiant(s) cationique(s), anionique(s) ou non-ionique(s) avant la fabrication de la phase émulsifiante ou bien dispersés, soit dans la phase émulsifiante telle que fabriquée selon l'état de l'art à l'aide d'émulsifiants cationiques, anioniques ou non-ioniques avant la fabrication de l'émulsion, soit dans l'émulsion fabriquée selon les règles de l'art à l'aide
10 d'émulsifiants cationiques, anioniques ou non-ioniques, à n'importe quel stade entre la fin de l'émulsification et l'utilisation de l'émulsion. L'ajout des additifs A et B permettant de faire mousser l'eau de rupture pourrait avoir également pour conséquence de faire mousser l'émulsion lors de l'incorporation de ces additifs dans l'émulsion. Or, on constate de manière surprenante qu'il n'en est rien : les additifs A
15 et B ne donnent pas un caractère plus moussant à l'émulsion que celui parfois constaté en surface des émulsions bitumineuses de l'art antérieur.

Il est possible d'additiver l'eau servant à humidifier les granulats à l'aide des additifs A et B. Dans ce cas, pour faciliter la dispersion, on pourra avantageusement additiver l'eau à l'aide d'un émulsifiant non-ionique et on pourra se mettre en milieu
20 acide en présence d'un émulsifiant cationique ou en milieu basique en présence d'un émulsifiant anionique. Il est également possible d'incorporer une partie des additifs A et B dans l'émulsion et le reste dans l'eau d'ajout servant à humidifier les granulats. Ces additifs A et B peuvent être des tensioactifs. Dans le présent texte, on fait la distinction entre le terme « émulsifiant » et le terme « tensioactif » : les deux
25 termes correspondent à des produits présentant une activité physique interfaciale comme l'abaissement de tension superficielle, mais l'émulsifiant est un produit chimique qui permet (au sens de l'art antérieur) de mettre un liant bitumineux en émulsion, alors que le tensioactif des émulsions bitumineuses selon la présente invention appelé additif A est un produit organique qui, en association avec un autre
30 additif, tensioactif ou non tensioactif appelé additif B permet le moussage de l'eau de rupture lorsqu'on met en œuvre le procédé selon l'invention pour fabriquer des enrobés à froid et des tapis routiers.

L'additif A mis en œuvre dans les émulsions selon l'invention peut notamment être choisi parmi

A1- les tensioactifs non-ioniques polyoxyéthylés, seuls ou en mélange, de formules chimiques brutes :

5 $R_x[O(C_2H_4)]_y OH$ ou $R_xCO[O(C_2H_4)]_y OH$

où R_x représente soit une chaîne carbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou non, substituée ou non, soit un alkyl(ène)phényle, soit une des chaînes précédentes pour laquelle l'hydrogène est partiellement ou totalement substitué par du fluor,

10 x représente le nombre d'atomes de carbone de la chaîne carbonée ou de l'alkyl(ène)phényle,

y représente le nombre de motifs oxyde d'éthylène,

avec $7 \leq x \leq 22$, $0 \leq y \leq 8$ et de préférence $y \leq 6$ pour les molécules correspondant à la première formule brute

15 avec $7 \leq x \leq 22$, $2 \leq y \leq 8$ et de préférence $y \leq 6$ pour les molécules correspondant à la seconde formule brute.

Les tensioactifs A1 préférés sont choisis parmi

les alkyl(ène) éther polyoxyéthylés pour lesquels $7 \leq x \leq 22$,

les alkyl(ène) ester polyoxyéthylés pour lesquels $7 \leq x \leq 22$,

les alkyl(ène) phénol polyoxyéthylés pour lesquels $7 \leq x \leq 22$,

20 seuls ou en mélange

A2- les tensioactifs non-ioniques polyoxyéthylés, seuls ou en mélange, de formules chimiques brutes :

$R_x[O(C_2H_4)]_y OH$ ou $R_xCO[O(C_2H_4)]_y OH$

25 où R_x représente une chaîne poly(diméthylsiloxane) linéaire ou ramifiée où x représente le nombre d'atomes de silicium,

y représente le nombre de motifs oxyde d'éthylène,

avec $4 \leq x \leq 15$, $4 \leq y \leq 20$

A3- les tensioactifs amphotères, seuls ou en mélange, de formules chimiques brutes :

30 $R_x[N^+(CH_3)_2](CH_2)_y A$ ou $R_xNH(CH_2)_y COOH$ ou $R_xNH(CH_2)_y B, C$

où R_x représente les mêmes chaînes qu'en A1

A représente le groupement COO^- , le groupement OSO_3^- ou le

groupement OSO_2^- ,

B représente le groupement OSO_3^- ou le groupement OSO_2^- ,

C représente soit le contre- cation de métal alcalin ou alcalino-terreux, du fer, du cuivre, du manganèse, du zinc, soit le cation ammonium, en proportion telle
5 que le sel soit neutre électriquement

y représente le nombre de motifs CH_2 ,

avec $7 \leq x \leq 22$, $0 \leq y \leq 4$.

A4- les tensioactifs amphotères, seuls ou en mélange, de formules chimiques brutes :

10 $\text{Rx}[\text{N}^+(\text{CH}_3)_2](\text{CH}_2)_y$ A ou $\text{RxNH}(\text{CH}_2)_y \text{COOH}$ ou $\text{RxNH}(\text{CH}_2)_y$ B,C

où R_x représente les mêmes chaînes qu'en A2

A représente les mêmes groupements qu'en A3

B représente les mêmes groupements qu'en A3

C représente les mêmes cations qu'en A3, en proportion telle que le sel soit
15 neutre électriquement

y représente le nombre de motifs CH_2 ,

A 5- les tensioactifs alcanolamide, seuls ou en mélange, de formule brute :

$\text{R}_x\text{CONH}[(\text{CH}_2)_y\text{OH}]$ ou $\text{R}_x\text{CON}[(\text{CH}_2)_y\text{OH}][(\text{CH}_2)_z\text{OH}]$

où R_x représente les mêmes chaînes qu'en A1

20 avec $7 \leq x \leq 22$, $1 \leq y \leq 4$, $1 \leq z \leq 4$

A6- les tensioactifs oxyde d'amine, seuls ou en mélange, de formule brute :

$\text{R}_x\text{N}(\text{CH}_2)_2 \rightarrow \text{O}$

où R_x représente les mêmes chaînes qu'en A1

avec $7 \leq x \leq 22$

25 La concentration en additif(s) A des émulsions selon l'invention n'est généralement pas inférieure à 0,2 kg par tonne d'émulsion et n'est en général pas supérieure à 8 kg par tonne d'émulsion. L'importance de l'additivation en additif(s) A est appréciée par rapport à la concentration en émulsifiant cationique, anionique ou non-ionique utilisé par l'homme de l'art. Généralement, cette concentration ne
30 dépasse pas la concentration en émulsifiant cationique, anionique ou non-ionique de l'émulsion. La nature chimique et la quantité d'additif(s) A permettant d'optimiser les propriétés applicatives énoncées au-dessus dépendent du granulat utilisé pour les

matériaux bitumineux de type 1 et 2.

L'additif B mis en œuvre dans les émulsions selon l'invention peut être notamment choisi parmi les :

B1- les sels, seuls ou en mélange, de formule chimique brute :

5 NH_4X

où X correspond à un élément halogène

B2- les sels, seuls ou en mélange, de formule chimique brute :

$\text{R}_x \text{NH}_4\text{Y}$

10 où R_x représente une chaîne carbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou non, substituée ou non,

x représente le nombre d'atomes de carbone de la chaîne carbonée,

Y correspond à un élément halogène

avec $1 \leq x \leq 6$

B3- les sels, seuls ou en mélange, de formule chimique brute

15 $\text{R}_x \text{NH}_4\text{Y}$

où R_x représente un alkyl(ène)phényle,

x représente le nombre d'atomes de carbone de l'alkyl(ène)phényle,

Y correspond à un élément halogène

avec $1 \leq x \leq 12$

20 B4- les alkyl(ène) polyamines et plus particulièrement les alkyl(ène)propylène diamines, les alkyl(ène)dipropylène triamines et les alkyl(ène)tripropylène tétramines dont la chaîne alkyl(ène) possède entre 1 et 12 atomes de carbone.

25 La concentration en additif(s) B des émulsions selon l'invention n'est généralement pas inférieure à 0,1 kg par tonne d'émulsion et n'est en général pas supérieure à 5 kg par tonne d'émulsion. On peut l(es) ajouter tel(s) quel(s) dans la phase émulsifiante ou l'émulsion, ou les dissoudre au préalable dans de l'eau et ajouter la solution à l'émulsion. La nature chimique et la quantité d'additif(s) B permettant d'optimiser les propriétés applicatives énoncées au-dessus dépendent du
30 granulat utilisé pour les matériaux bitumineux de type 1 et 2.

Parmi les émulsifiants cationiques utilisables pour la fabrication des émulsions cationiques et des matériaux bitumineux selon l'invention, on peut citer les

émulsifiants cationiques usuels et notamment :

• les alkyl(ène) polyamines, et plus particulièrement les suif (poly)propylène polyamines comme la suif propylène diamine (définition EINECS : amines, N-suif alkyltriméthylènedi-, RN = 61791-55-7) représentée industriellement
5 par le Dinoram® S de CECA S.A., la suif dipropylène triamine (amines, N-suif alkylidipropylènetri-, RN = 61791-57-9), la suif tripropylène tétramine (amines, N-suif alkyltripropylènetétra-, RN = 68911-79-5) cette dernière étant industriellement bien représentée par le Polyram® S de CECA S.A,

• les alkyl(ène)polyamines oxyalkylées et plus particulièrement la suif
10 dipropylène triamine oxypropylée (amines, N-suif propanol-2 [[[amino-3 propyl]amino]-3 propyl]imino]-1,1'bis, RN = 97592-79-5) cette dernière étant industriellement bien représentée par le Polyram® SL de CECA S.A,

• les sels d'ammonium quaternaire comme la suif propylène diamine quaternisée au chlorure de méthyle (composé de l'ion ammonium quaternaire,
15 pentaméthylsuif alkyltriméthylènedi-, chlorure, RN = 68607-29-4) bien représentée par exemple par le Stabiram® MS3 de CECA S.A,

• les alkyl(ène)amidoamines et plus précisément les alkyl(ène)amidoamines de suif ou de taloïl, leurs dérivés de cyclisation alkylimidazolines, ou leurs mélanges (produits de condensation d'acides gras en C₈-
20 C₂₂ avec les polyalkylènes en C₂-C₃ polyamines et avec les éthanolamines, leurs mélanges et produits de cyclisation des amides obtenus), bien représentés par l'émulsifiant Emulsamine® L60 de CECA S.A ; les alkyl(ène)amidoamines sont plus spécialement utilisées dans l'art antérieur pour la réalisation d'émulsions bitumineuses pour enduits superficiels et couches d'accrochage.

25 La concentration en émulsifiant(s) cationique(s) des émulsions selon l'invention n'est en général pas inférieure à 0,8 kg par tonne d'émulsion n'est en général pas supérieure à 30 kg par tonne d'émulsion. On préfère le plus souvent ajouter aux phases aqueuses des émulsifiant(s) tensioactif(s) cationique(s) une certaine quantité d'acide. Dans tous les cas, on cherche à avoir un enrobage total au
30 cours du malaxage, avant que l'émulsion ne soit déstabilisée.

Dans le cas où des émulsions bitumineuses à base d'alkyl(ène)amidoamine(s), comme par exemple l'Emulsamine® L60 et

l'Emulsamine® LZ, sont utilisées pour la fabrication d'enrobés selon le procédé de la présente invention, on utilisera soit des quantités d'émulsifiant(s) supérieures aux quantités utilisées pour les émulsions bitumineuses pour enduit superficiel et/ou couche d'accrochage de l'art antérieur tout en conservant les pH usuellement utilisés par l'homme de l'art, typiquement voisin de 2, soit on utilisera les quantités usuelles utilisées pour les émulsions bitumineuses pour enduit superficiel et/ou couche d'accrochage de l'art antérieur mais on ajoutera à l'eau d'ajout un tensioactif tel qu'un sel d'ammonium quaternaire comme le Stabiram® MS3 de Ceca SA en quantité suffisante pour assurer un enrobage total avant la déstabilisation de l'émulsion.

Les émulsifiants anioniques utilisables pour la fabrication d'émulsions anioniques et de matériaux bitumineux selon l'invention peuvent être choisis parmi les tensioactifs émulsifiants anioniques usuels et notamment les alkyl(ène)carboxylates, alkyl(ène)sulfates et alkyl(ène)sulfonates, les alkyl(ène)aryl(ène)carboxylates, alkyl(ène)aryl(ène)sulfates et alkyl(ène)aryl(ène)sulfonates ainsi que les alkyl(ène)(aryl(ène))esterphosphoriques avec une chaîne alk(én)yle ou alkyl(ène)(aryl(ène)) comprenant entre 8 et 22 atomes de carbone. On préfère le plus souvent ajouter aux phases aqueuses des émulsifiant(s) tensioactif(s) anionique(s) une certaine quantité de base. La concentration en émulsifiant(s) anionique(s) des émulsions selon l'invention n'est en général pas inférieure à 0,8 kg par tonne d'émulsion et n'est en général pas supérieure à 30 kg par tonne d'émulsion. La concentration en émulsifiant(s) anionique(s) utilisée dépend aussi du type de matériau bitumineux que l'on veut fabriquer.

Les émulsifiants non-ioniques utilisables à la fabrication d'émulsions non-ioniques et de matériaux bitumineux selon l'invention peuvent être choisis parmi les émulsifiants non-ioniques usuels et notamment les alkyl(ène)poly(oxyéthylène)alcools, les alkyl(ène)aryl(ène)poly(oxyéthylène)alcools, avec une chaîne alk(én)yle comprenant entre 8 et 22 atomes de carbone et un nombre de motifs oxyde d'éthylène supérieur ou égal à 9. La concentration en émulsifiant(s) non-ionique(s) des émulsions selon l'invention n'est en général pas inférieure à 0,8 kg par tonne d'émulsion et n'est en général pas supérieure à 20 kg

par tonne d'émulsion. La concentration en émulsifiant(s) non-ionique(s) utilisée dépend aussi du type de matériau bitumineux que l'on veut fabriquer.

Les liants bitumineux mis en œuvre peuvent être choisis parmi les liants bitumineux usuellement mis en œuvre dans les émulsions bitumineuses pour des matériaux de type 1 et 2 ; leur pénétrabilité est en général comprise entre 20/30 et 500. Les émulsions peuvent être préparées avec un ou plusieurs liants ; dans ce dernier cas, soit les différents liants sont mélangés à chaud avant l'émulsification, soit on prépare 2 émulsions (ou plus) contenant chacune un liant que l'on mélangera ensuite pour donner une émulsion dite mixte qui sera mise en contact avec les granulats pour la réalisation de l'enrobé. Un exemple de préparation d'émulsion bitumeuse mixte est détaillé dans le brevet EP 589.740 B1 au nom de la demanderesse dont le contenu est incorporé par référence ; ce brevet décrit des émulsions mixtes, l'une à base de liant bitumineux mou et l'autre à base de liant bitumineux dur pour améliorer la maniabilité de l'enrobé tout en conservant une bonne résistance mécanique du tapis routier final.

Le procédé selon l'invention est particulièrement bien adapté pour la réalisation d'enrobés et de tapis routiers de type 1 et 2 obtenus à partir d'émulsions bitumeuses selon l'invention décrites précédemment mais il convient également bien pour les émulsions bitumineuses cationiques, anioniques ou non-ioniques contenant au moins un additif A au sens de la présente invention mais ne contenant pas d'additif B pour enrobés de types 1 et 2 ainsi que pour les émulsions cationiques contenant au moins un alkyl(ène)amidoamine.

Un avantage supplémentaire du procédé selon l'invention est que grâce au moussage des eaux de rupture, on visualise mieux le drainage de l'eau par sa remontée à la surface sous forme de mousse et on peut ainsi apprécier qualitativement le niveau de compactage : il est ainsi possible de repérer les zones mal compactées et de compléter le compactage de manière à avoir une remontée d'eau de rupture sous forme de mousse répartie de façon homogène sur toute la surface du tapis.

Exemples

Préparation des émulsions bitumineuses

Dans tous les exemples qui suivent, les additifs A et B sont ajoutés à une émulsion cationique déjà préparée à partir d'un mélange d'émulsifiant cationique, d'acide, de liant bitumineux et d'eau et dont la concentration en bitume est 65% en volume. L'ajout des additifs A et B est effectué dans l'heure qui précède l'utilisation de l'émulsion et cette dernière est agitée manuellement de manière à répartir les additifs de façon homogène dans l'émulsion.

10 Procédé de fabrication de l'enrobé

Tous les essais de fabrication d'enrobés et de tapis routiers sont effectués à une température comprise entre 20 et 25°C. Plusieurs types d'essais sont mis en œuvre, chacun avec son protocole propre détaillé ci-après. Certaines étapes des essais utilisent un malaxage à la main, d'autres un malaxage automatisé. Dans le cas de malaxage manuel, la vitesse de rotation est comprise entre environ 3 et 5 trs/s (sauf indication contraire), ce qui correspond à une vitesse plus élevée que les vitesses de malaxage manuel usuelles lors de la fabrication d'enrobés.

Dans les exemples 1, 2 et 3, les additifs peuvent conduire à une modification de réactivité de l'émulsion. Avec certains additifs, on a donc modifié la concentration en émulsifiant cationique, de manière à conserver des cinétiques de déstabilisation voisines de celles des émulsions non additivées. On entend par cinétiques de rupture voisines des cinétiques telles que les ruptures d'émulsion jugées visuellement se font sur des durées ne différant pas de plus de 25%.

25 Exemple 1

On prépare et utilise plusieurs émulsions contenant chacune un additif A différent puis on utilise ces émulsions pour réaliser un enrobé et un tapis routier (couche de roulement de type 2) et montrer l'influence de la nature de l'additif sur le comportement au moussage.

30 Pour étudier le comportement des émulsions au moussage, on place environ 500 g de granulats dans une gamelle puis on ajoute l'eau d'ajout et on malaxe manuellement pendant 30 s. On ajoute ensuite l'émulsion et on malaxe l'enrobé

pendant 30 s. On le stocke ensuite dans la gamelle pendant 1 h avant de procéder à nouveau à un malaxage (appelé remalaxage), après délitement à la main si on constate une prise en masse de l'enrobé. On remalaxe pendant un temps maximum de 10 min et on note la durée au bout de laquelle la mousse apparaît.

5 Préparation de l'enrobé

L'émulsion bitumineuse (1.1) contient :

- * 65 % en volume d'un bitume de pénétrabilité 70 commercialisé par la société Elf,
- * 6 kg d'émulsifiant cationique (Polyram® SL acidifié à l'acide phosphorique de telle manière que le pH du savon soit de 2), pour 1 t d'eau + bitume.

10 Granulats : Thiviers

Granulométrie : 0/2 mm : 40 % ; 2/6 mm : 12 % ; 6/10 mm : 48 %

Teneur en fillers (particules de granulats passant au travers d'un tamis de 80 µm) : de l'ordre de 8 % en poids.

15 La teneur en eau d'ajout dans l'enrobé est de 7 g pour 100 g de granulats secs. La teneur en bitume est de 6 g pour 100 g de granulats secs.

On obtient un temps de déstabilisation de 40 s.

20 On fabrique une émulsion bitumineuse semblable à l'émulsion 1.1, sauf qu'elle contient 7 kg d'émulsifiant (au lieu de 6 kg) pour 1 t d'eau+bitume, et que l'on ajoute comme additif A du Forafac® 1157 (tensioactif amphotère : bétaine sur chaîne grasse perfluorée de 8 atomes de carbone en solution dans l'eau à 28% en masse) en proportion de 1 kg pour 1 t d'eau+bitume+tensioactif cationique+acide (1.2), conserve le même temps de déstabilisation et on obtient un moussage important dans tout l'enrobé au bout de 30 s de remalaxage.

25 On fabrique une émulsion bitumineuse semblable à l'émulsion 1.1, sauf qu'elle contient 7 kg d'émulsifiant (au lieu de 6 kg) pour 1 t d'eau+bitume, et que l'on ajoute comme additif A du Nacol® 10 à raison de 1 kg d'alcool gras (alcool sur chaîne grasse de 10 atomes de carbone) pour 1 t d'eau+bitume+tensioactif cationique+acide, on obtient un moussage au bout de 20 s de remalaxage. Cependant la mousse n'est pas présente dans tout l'enrobé, mais uniquement dans

30 le mastic, ce qui conduit à une fluidité (appréciée visuellement) inférieure à celle obtenue avec le Forafac® 1157. La nature de l'additif A influence donc le moussage de l'eau de rupture.

Exemple 2

On prépare et utilise 2 émulsions pour enduits superficiels ne contenant pas d'additif B mais contenant seulement un additif A dont on compare le comportement
5 au moussage.

Les émulsions bitumineuses contiennent :

* 65 % en volume d'un bitume de pénétrabilité 70 commercialisé par la société Elf,

* 2,5 kg d'émulsifiant cationique (Emulsamine® L60 acidifié à l'acide
10 chlorhydrique de telle manière que le pH du savon soit de 2) pour 1 t d'eau + bitume. Dans l'émulsion 2.1 n'y a pas d'additif A. Dans l'émulsion 2.2 on ajoute le Forafac® 1157 (28% de matière active) à hauteur de 1 kg pour 1.000 kg d'eau + bitume+émulsifiant+acide, une fois l'émulsion primaire fabriquée.

Granulats: identiques à ceux de l'exemple 1

15 Les étapes de fabrication des enrobés sont les mêmes qu'à l'exemple 1 sauf pour ce qui concerne l'humidification des granulats : on ajoute aux granulats secs une solution aqueuse de concentration 10% poids en Stabiram® MS6, la quantité utilisée étant de 1,2 g pour 100 g de matériaux secs. On complète par l'ajout de 4,6 g d'eau pour 100 g de granulats secs. La teneur en bitume des enrobés est de 6 g
20 pour 100 g de granulats secs. On obtient respectivement des temps de déstabilisation de 46 s et 50 s.

On remarque pour l'émulsion 2.2 un moussage de l'eau de rupture juste après déstabilisation, ce que l'on n'observe pas pour l'émulsion 2.1. Lors du remalaxage, le système avec l'émulsion 2.1 donne de la mousse après 150 s, alors
25 que le système avec l'émulsion 2.2 donne un moussage après seulement 2 s.

Pour les enrobés 2.1 et 2.2, on effectue un autre essai en diminuant la vitesse de rotation lors du remalaxage à environ 1 tr/min. Il n'y a pas de moussage de l'eau de rupture pour l'enrobé fabriqué avec l'émulsion 2.1. On obtient un moussage de l'eau de rupture pour l'enrobé fabriqué avec l'émulsion 2.2, mais
30 l'efficacité du moussage est inférieure à celle obtenue avec une vitesse de remalaxage comprise entre 3 et 5 trs/s.

La nature de l'additif A utilisé ainsi que les conditions d'agitation mécanique

de l'enrobé, une fois la déstabilisation effectuée, influencent le moussage de l'eau de rupture.

Exemple 3

- 5 On prépare et utilise une émulsion ne contenant ni additif A ni additif B (3.1), une émulsion ne contenant pas d'additif B mais contenant seulement un additif A (3.2) et une émulsion selon l'invention (3.3).

Les émulsions bitumineuses contiennent :

- 10 * 65 % en volume d'un bitume de pénétrabilité 70 commercialisé par la société Elf,

- * 6 kg d'émulsifiant cationique pour les émulsions 3.1 et 3.2 et 6,5 kg d'émulsifiant cationique pour l'émulsion 3.3 (Polyram® SL acidifié à l'acide phosphorique de telle manière que le pH du savon soit de 2), pour 1.000 kg d'eau + bitume. Dans l'émulsion 3.2, on ajoute l'Amphoram® CP1 de Ceca (solution de 60 %
15 en poids d'acide amino propanoïque et de 40 % poids d'isopropanol ou de propylène glycol) à raison de 3 kg pour 1 t d'eau + bitume+émulsifiant+acide, une fois l'émulsion primaire fabriquée. L'émulsion 3.3 est préparée en ajoutant à l'émulsion 3.2 du sel NH_4Cl en proportion de 0,5 kg pour 1 t d'eau+bitume+émulsifiant+acide. Les enrobés préparés à partir des émulsions
20 bitumineuses 3.1, 3.2 et 3.3 ont respectivement des temps de déstabilisation de 30 s, 32 s et 27 s.

Granulats : granite

Granulométrie : 0/2 mm : 40 % ; 2/6 mm : 12 % ; 6/10 mm : 48 %.

Teneur en fillers : de l'ordre de 7 % en poids.

- 25 La teneur en eau d'ajout dans l'enrobé est de 7 g pour 100 g de granulats secs. La teneur en bitume est de 6 g pour 100 g de granulats secs.

- On place les granulats dans un malaxeur planétaire (SR Consulting, type SRC5A, vitesse de rotation 30 trs/min) où on les malaxe pendant 30 s. On verse ensuite l'eau d'ajout et on effectue un nouveau malaxage pendant encore 30 s avant
30 d'ajouter l'émulsion. On poursuit le malaxage de tous les composants de l'enrobé pendant 1 min puis on stocke l'enrobé ainsi obtenu pendant 1 h dans une gamelle. Après délitement éventuel à la main en cas de prise en masse de l'enrobé, on

remalaxe l'enrobé à la main pendant 3 min soit dans une gamelle soit dans malaxeur planétaire précédemment décrit, avant de l'introduire dans le moule et de le compacter.

Le compactage des enrobés est effectué à la Presse à Cisaillement Giratoire (modèle Invelop Oy ICT-100RB) : en sortie de gamelle, l'enrobé est placé dans un moule PCG (moule cylindrique de 100 mm de diamètre et de hauteur de 25 cm) puis il subit une compression à 0,6 MPa, avec un angle de débattement de 1°, pendant N tours ou girations. En fin de compactage, l'éprouvette est à nouveau pesée, ce qui permet de calculer la quantité d'eau évacuée au cours du compactage. On calcule le taux de vide par la mesure de la hauteur du revêtement avant et après compactage. La fracture des éprouvettes est effectuée après leur stockage pendant 1 h en compression simple à une vitesse de 200 mm/min à l'aide d'une presse (INSTRON, modèle 4482). La cohésion est définie comme étant la valeur maximale de la force de réaction de l'éprouvette sur la mâchoire lors de la déformation jusqu'à la fracture.

Un remalaxage manuel ne permet pas d'obtenir de mousse d'eau de rupture pour l'émulsion 3.1 de l'art antérieur, par contre il y a moussage pour l'émulsion 3.2 après 45 s et après seulement 35 s pour l'émulsion 3.3.

Pour les échantillons destinés au compactage à la PCG, on remalaxe manuellement pendant 3 min. Les résultats de compactage, de drainage et de cohésion sont les suivants :

émulsion 3.1 : porosité après 60 girations : 14,6% - quantité d'eau drainée : 46% - cohésion 15,5 kN

émulsion 3.2 : porosité après 60 girations : 12,8% - quantité d'eau drainée : 59% - cohésion : 18,1 kN

émulsion 3.3 : porosité après 60 girations : 12,6% - quantité d'eau drainée : 61% - cohésion : 18,5 kN

On montre l'avantage qu'il y a à avoir un moussage de l'eau de rupture en ce qui concerne l'efficacité en termes de compactage, de drainage de l'eau de rupture et de cohésion.

On constate que l'émulsion 3.3 selon l'invention donne les meilleurs résultats.

On utilise l'émulsion 3.2 pour fabriquer un enrobé que l'on remalaxe cette

fois au malaxeur planétaire, donc à vitesse plus faible que manuellement, pendant 3 min : on n'obtient pas de moussage de l'eau de rupture : l'influence de la vitesse d'agitation est primordiale pour obtenir le moussage.

Les résultats de compactage et de drainage sont les suivants :

- 5 porosité après 60 girations : 14,1% - quantité d'eau drainée : 49% -
cohésion : 15,9 kN

10 L'émulsion 3.2 est donc intéressante en terme de compactage, de drainage de l'eau de rupture mais son efficacité est bien moins bonne lorsqu'elle n'est pas mise en œuvre selon le procédé de la présente invention (pas de moussage de l'eau de rupture).

Exemple 4

15 On malaxe en gamelle les granulats avec l'eau d'ajout pendant 30 s avant d'ajouter l'émulsion. Le malaxage est poursuivi pendant 80 s pour l'émulsion ne contenant pas d'additif A et B et pendant 120 s pour l'émulsion selon l'invention. Les enrobés sont étalés sous forme de galette sur un support imperméable à l'eau de rupture sur une épaisseur d'environ 1 cm. Au bout de 15 min, on fait faire 3 allers-retours sur la galette à un rouleau cylindrique de 5 kg en le poussant manuellement sur toute la surface de la galette. On sèche ensuite la surface de l'enrobé coulé à
20 froid par simple contact avec un chiffon sec pendant 30 s. Par différence entre la masse de la galette avant compactage et la masse de la galette après compactage et séchage, on déduit la quantité d'eau perdue lors du compactage.

25 On prépare et utilise une émulsion ne contenant ni additif A ni additif B (4.1) et une émulsion selon l'invention (4.2) pour fabriquer des enrobés coulés à froid.

Les émulsion bitumineuses 4.1 et 4.2 contiennent :

- 30 * 65 % en volume d'un bitume de pénétrabilité 70 commercialisé par la société Total,
* respectivement 7 kg et 7,5 kg d'émulsifiant cationique (Polyram® S commercialisé par la société Ceca acidifié à l'acide chlorhydrique de telle manière que le pH du savon soit de 2), pour 1 t d'eau + bitume.

 A l'émulsion contenant 7,5 kg d'émulsifiant cationique pour 1 t d'eau + bitume, on ajoute de l'Amphoram® CP1 (30% de matière active – additif A) à

hauteur de 3 kg pour 1 t de d'eau + bitume+émulsifiant+acide. On ajoute ensuite le sel NH_4Cl (additif B) à hauteur de 0,5 kg pour 1 t d'eau + bitume+émulsifiant+acide.

Granulats : La Bouvraie

Granulométrie : 0/2 mm : 55 % ; 2/6 mm : 45%

5 Teneur en fillers : de l'ordre de 9 % en poids.

La teneur en eau d'ajout dans l'enrobé est de 8 g pour 100 g de granulats secs. La teneur en bitume est de 7,5 g pour 100g de granulats secs.

10 Les temps de déstabilisation des émulsions 4.1 et 4.2 sont respectivement 90 s et 100 s. Malgré la déstabilisation de l'émulsion 4.2 obtenue après 100 s lors de la fabrication de l'enrobé coulé à froid, il est possible d'étaler l'enrobé sous forme de galette, comme pour l'ECF produit à partir de l'émulsion 4.1, l'étalement étant effectué après 120 s de malaxage, car la mousse apparaît et l'enrobé présente alors un aspect fluide. Lors du compactage, les quantités d'eau drainées sont respectivement de 47% et 59% exprimées comme le rapport de la quantité d'eau drainée à la quantité totale d'eau mise en jeu lors de la préparation de l'enrobé :

15 quantité d'eau d'ajout + quantité d'eau dans la phase continue de l'émulsion.

L'émulsion 4.2 selon l'invention mise en œuvre dans un procédé de fabrication selon l'invention permet donc d'améliorer significativement le drainage de l'eau de rupture par rapport à l'émulsion bitumineuse 4.1.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'enrobés à froid coulés, ouverts, semi denses, denses, stockables et de grave-émulsion à partir de granulats et d'émulsions bitumineuses

5 caractérisé en ce que qu'après déstabilisation de l'émulsion et apparition de l'eau de rupture, l'enrobé est soumis à une agitation mécanique suffisante pour qu'on observe le moussage de l'eau de rupture

*au plus tard après 1 min d'agitation mécanique pour les enrobés à froid de type 1,

*au plus tard après 3 min d'agitation mécanique pour les enrobés à froid de type 2.

10 2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que les émulsions bitumineuses sont choisies parmi

* les émulsions bitumineuses cationiques, anioniques ou non-ioniques contenant

• au moins un additif choisi parmi A1- les tensioactifs non-ioniques polyoxyéthylés, seuls ou en mélange, de formules chimiques brutes :



où R_x représente soit une chaîne carbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou non, substituée ou non, soit un alkyl(ène)phényle, soit une des chaînes précédentes pour laquelle l'hydrogène est partiellement ou totalement substitué par du fluor,

20 x représente le nombre d'atomes de carbone de la chaîne carbonée ou de l'alkyl(ène)phényle,

y représente le nombre de motifs oxyde d'éthylène,

avec $7 \leq x \leq 22$, $0 \leq y \leq 8$ et de préférence $y \leq 6$ pour les molécules correspondant à la première formule brute

25 avec $7 \leq x \leq 22$, $2 \leq y \leq 8$ et de préférence $y \leq 6$ pour les molécules correspondant à la seconde formule,

A2- les tensioactifs non-ioniques polyoxyéthylés, seuls ou en mélange, de formules chimiques brutes :



30 où R_x représente une chaîne poly(diméthylsiloxane) linéaire ou ramifiée où x représente le nombre d'atomes de silicium,

y représente le nombre de motifs oxyde d'éthylène,

avec $4 \leq x \leq 15$, $4 \leq y \leq 20$

A3- les tensioactifs amphotères, seuls ou en mélange, de formules chimiques brutes :



5 où R_x représente les mêmes chaînes qu'en A1

A représente le groupement COO^- , le groupement OSO_3^- ou le groupement OSO_2^- ,

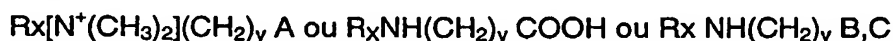
B représente le groupement OSO_3^- ou le groupement OSO_2^- ,

10 C représente soit le contre- cation de métal alcalin ou alcalino-terreux, du fer, du cuivre, du manganèse, du zinc, soit le cation ammonium, en proportion telle que le sel soit neutre électriquement

y représente le nombre de motifs CH_2 ,

avec $7 \leq x \leq 22$, $0 \leq y \leq 4$.

15 A4- les tensioactifs amphotères, seuls ou en mélange, de formules chimiques brutes :



où R_x représente les mêmes chaînes qu'en A2

A représente les mêmes groupements qu'en A3

B représente les mêmes groupements qu'en A3

20 C représente les mêmes cations qu'en A3, en proportion telle que le sel soit neutre électriquement

y représente le nombre de motifs CH_2 ,

A 5- les tensioactifs alcanolamide, seuls ou en mélange, de formule brute :



25 où R_x représente les mêmes chaînes qu'en A1

avec $7 \leq x \leq 22$, $1 \leq y \leq 4$, $1 \leq z \leq 4$

A6- les tensioactifs oxyde d'amine, seuls ou en mélange, de formule brute :



où R_x représente les mêmes chaînes qu'en A1

30 avec $7 \leq x \leq 22$

- et éventuellement au moins un additif B choisi parmi

B1- les sels, seuls ou en mélange, de formule chimique brute :



où X correspond à un élément halogène

B2- les sels, seuls ou en mélange, de formule chimique brute :



- 5 où R_x représente une chaîne carbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou non, substituée ou non,

x représente le nombre d'atomes de carbone de la chaîne carbonée,

Y correspond à un élément halogène

avec $1 \leq x \leq 6$

- 10 B3- les sels, seuls ou en mélange, de formule chimique brute



où R_x représente un alkyl(ène)phényle,

x représente le nombre d'atomes de carbone de l'alkyl(ène)phényle,

Y correspond à un élément halogène

- 15 avec $1 \leq x \leq 12$

B4- les alkyl(ène) polyamines et plus particulièrement les alkyl(ène)propylène diamines, les alkyl(ène)dipropylène triamines et les alkyl(ène)tripropylène tétramines dont la chaîne alkyl(ène) possède entre 1 et 12 atomes de carbone

- 20 * et les émulsions cationiques contenant au moins un alkyl(ène)amidoamine.

3. Procédé de fabrication d'enrobés coulés à froid selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on poursuit le malaxage au delà de la déstabilisation de l'émulsion dans la machine à ECF, jusqu'à obtention du moussage de l'eau de rupture.

- 25 4. Procédé de fabrication d'enrobés ouverts, denses et les grave-émulsions selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'eau de rupture peut mousser lors de l'enrobage dans le malaxeur et on poursuit le malaxage lors de la mise en œuvre dans une niveleuse ou un finisseur.

5. Emulsion bitumineuse comprenant au moins un liant bitumeux, de l'eau, au moins un émulsifiant tensioactif cationique, anionique ou non-ionique, caractérisée en ce qu'elle contient en outre au moins un additif A et au moins un additif B tels que définis à la revendication 1.

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.